

# 水泥固化重金属铅污染土的强度特性研究

陈 蕾<sup>1,2</sup>, 刘松玉<sup>1</sup>, 杜延军<sup>1</sup>, 金 飞<sup>1</sup>

(1. 东南大学交通学院岩土工程研究所, 江苏 南京 210096; 2. 苏州大学城市轨道交通学院, 江苏 苏州 215000)

**摘 要:** 污染场地中开挖出来的污染土利用水泥固化处理(S/S法)后,其污染物质的淋滤特性和土体的强度得到改善,可用于场地的回填和堤坝的填筑等。针对该项技术,对水泥固化稳定后的重金属铅污染土的强度特性进行了研究。试验所用的铅污染土通过将硝酸铅溶液加入干土中人工制备而成,并考虑了不同铅离子含量和水泥掺量对水泥固化污染土强度特性的影响。试验结果表明:水泥固化污染土的无侧限抗压强度随着水泥掺量以及龄期的增长而提高;与常规水泥土(不含重金属污染物)强度相比,污染土中铅离子含量较低时,强度略有提高,铅离子含量较高时,强度显著降低;不同铅含量水泥土试样的应力应变关系均表现为强度越高,破坏应变越小;试样28 d龄期的变形模量与强度呈较好的线性对应关系。

**关键词:** 水泥固化稳定技术; 污染土; 重金属; 铅; 无侧限抗压强度; 变形模量

中图分类号: TU411.6

文献标识码: A

文章编号: 1000-4548(2010)12-1898-06

作者简介: 陈 蕾(1981-),女,博士,主要从事地基处理及环境岩土工程研究。E-mail: clove.chenlei@gmail.com。

## Unconfined compressive strength properties of cement solidified/stabilized lead-contaminated soils

CHEN Lei<sup>1,2</sup>, LIU Song-yu<sup>1</sup>, DU Yan-jun<sup>1</sup>, JIN Fei<sup>1</sup>

(1. Institute of Geotechnical Engineering, Transportation College, Southeast University, Nanjing 210096, China; 2. School of Urban Rail Transportation, Soochow University, Suzhou 215000, China)

**Abstract:** Replacement is one of widely used technologies for remediation of contaminated sites. The excavated contaminated soils can be treated off site by the stabilization/solidification (S/S) method, which uses cement as a binder to reduce the leachability of pollutants and achieves an end product with high strength. The treated contaminated soils can be reused as construction materials such as embankment fillings in the highway construction or backfill of shallow foundations. An experimental study on the unconfined compressive strength properties of cement stabilized/solidified heavy metal contaminated soils is presented. The heavy metal contaminated soils are prepared in the laboratory by adding lead nitrate as a source of pollutant. Cement is used as a S/S binder with different contents. The test results show that the presence of lead in soils interferes with the hydration process of cementitious matrix, which directly reflects the unconfined compressive strength development, stress-stain relationship and deformation modulus of the treated soils.

**Key words:** cement-based solidification/stabilization; contaminated soil; heavy metal; lead; unconfined compressive strength; deformation modulus

## 0 引 言

固化稳定法,即S/S法(Solidification/stabilization method)是欧美发达国家较为常用的一种污染土修复技术。该法将污染土与水泥等胶结材料混合,通过物理和化学手段减小污染物质的淋滤特性,从而达到相应的环境要求。与其他技术相比,水泥S/S技术有如下优点<sup>[1]</sup>:水泥材料及应用技术都较为成熟,水泥固化过程操作方便;水泥材料与多种废弃物具有兼容性,能够处理的化学成分范围较广,能使大多数液相废弃物与水泥发生化学作用;形成的水泥固化体具有很好

的化学和物理长期稳定性、相对好的力学和结构特性、相对低的渗透性;对紫外线、生物降解有高的抵抗力,对核废料具有很好的自我屏蔽作用;采用合理的配合比,可使固化过程快速、可控;水泥材料价格便宜等。

美国环境保护署(U.S. EPA)将无侧限抗压强度(UCS)和淋滤特性(Leachability)作为评价S/S法处置效果的两个重要指标<sup>[2]</sup>。但尽管如此,现有研究更多着

基金项目:国家自然科学基金项目(50878052, 40972173);教育部博士点基金项目(20060286031)

收稿日期:2009-06-26

重于对淋滤特性的研究, 专门针对强度特性进行的研究较少。美国要求填埋场堆填处置的S/S法固化废弃物的强度是0.35 MPa<sup>[3]</sup>, 以保证填埋场的稳定性。英国要求的28 d强度为0.7 MPa, 但根据固化材料的具体情况, 也可取0.35 MPa<sup>[4]</sup>。对于原位S/S技术处置的污染场地, 则根据处置后场地的使用功能而进行不同的强度设计。

无侧限抗压强度是反应水泥水化程度的一个重要指标。许多研究表明, 重金属对于水泥的水化反应有不利影响, 从而降低固化稳定效果。Tashiro等<sup>[5]</sup>研究发现 Cr, Cu, Zn, As, Ce, Hg, Pb 等重金属氧化物会与水泥浆发生反应, 影响了水泥水化初期的硬化和强度发展。Stepanova<sup>[6]</sup>研究表明 Mn, Co, Ni, Cu, Zn 等金属氯化物与水泥中的硅酸盐和铝酸盐反应, 形成会影响强度发展的复合物。Bricka等<sup>[7]</sup>研究发现铜、铅、锌、油脂、油、氢氧化钠增加了含粉煤灰胶结材料的凝结速度和28 d强度, 但是降低了Portland水泥浆的28 d强度。Bobrowski等<sup>[8]</sup>的研究中铅离子延长了初凝和终凝时间, 减小了水泥砂浆的强度达30%。Minocha等<sup>[9]</sup>研究认为含铜污泥浆降低了水泥+粉煤灰固化剂的强度发展, 但是提高了仅含水泥的固化剂的早期强度。Qiao等<sup>[10]</sup>的试验中, 加入 Pb(OH)<sub>2</sub>、Cu(OH)<sub>2</sub>、Zn(OH)<sub>2</sub> 后, 水泥固化材料的28 d强度降低15%, 56 d强度降低14%。Lee等<sup>[11]</sup>的试验也发现随着铅离子含量的增加, 水泥固化物的强度会降低。Yin等<sup>[12]</sup>给出了与以上研究成果完全相反的结论, 他认为污染物质的存在虽然延缓了水泥凝固时间, 但可增加Portland水泥的长期强度, 在相同水泥含量相同龄期下, 25000 mg/kg的铅污染试样比500 mg/kg的无侧限强度高, 而没有铅污染试样的强度最低, 然而文中没有给出具体的机理分析。

以上试验研究多数都是直接将重金属成分添加到水泥浆(Cement paste)中制成水泥试块, 研究重金属与水泥两者相互作用下的强度特性。仅Yin等<sup>[12]</sup>的研究对象为水泥固化铅污染土。关于重金属对水泥土水化过程的影响规律和机理还值得进一步研究, 尤其是考虑重金属、水泥和土三者相互作用下的水泥固化物的强度特性研究。

在实际工程中, 对于一些置换法开挖后得到的污染土, 如工业厂房旧址, 这些土接近地表, 含水率往往不高, 对其进行水泥固化处理后, 由于具有一定的强度, 可直接回填作为浅层地基处理材料或道路基层的填料等。这样可以实现污染土的重新利用, 节省开挖污染土的堆放场地, 具有重要的环保意义。目前对于压实水泥固化污染土的研究还鲜有报道。

基于以上现状, 本文对含铅污染土水泥固化后的

压实强度特性进行了室内试验, 通过研究不同的铅离子含量对水化反应的影响, 揭示了水泥固化铅污染土的强度规律, 可作为铅污染土处置及循环利用的理论依据。

## 1 材料与试验方法

### 1.1 试验材料

含铅污染土制备过程中采用的土由85%掺量的商业黄砂与15%掺量的商品纯高岭土混合而成。试验用商业黄砂在105℃烘箱中烘干24 h, 过1 mm筛。试验用高岭土产于徐州夹河高岭土厂, 表1为高岭土的主要物理力学性能指标。通过击实试验( ASTM D698-07), 得到混合土的最佳含水率为10%, 最大干密度1.96 g/cm<sup>3</sup>, 本试验取实际掺水量10%。

表1 高岭土主要物理力学特性

含水率/%	比重	pH 值	塑限/%	液限/%
<1.5	2.72	6.0~8.5	32	68
325 目筛余量 /%	黏粒含量/% (<2μm)		粉粒含量/% (2~75 μm)	
<0.5	20		80	

试验中铅污染源采用硝酸铅, 因为它具有高溶解度(高阳离子活动性), 且硝酸根对水泥水化反应干扰较小<sup>[13]</sup>。设计铅离子在干土中的含量( $w_{pb}$ )为100, 1000, 10000, 30000 mg/kg, 即0.01%, 0.1%, 1%, 3%的干土重量。下文中分别用Pb0.01, Pb0.1, Pb1, Pb3表示不同 $w_{pb}$ 水泥固化含铅污染土, 不含铅离子的水泥土用Pb0表示。

试验所用水泥为普通硅酸盐325水泥, 掺量为干土质量的5%, 7.5%, 10%, 下文中用C5, C7.5, C10表示。

### 1.2 试验方法

制样时先根据土的设计掺水量, 量取一定量的去离子水, 用磁力搅拌机将硝酸铅充分溶解于去离子水中, 得到硝酸铅溶液。将干砂、高岭土、水泥充分搅拌均匀, 加入硝酸铅溶液, 继续搅拌, 由于试验掺砂量较高, 故搅拌5~10 min即可均匀。采用静压压实(试样的密度和含水率分别为混合土的最优含水率和最大干密度控制)制成Φ5 cm×H10 cm的柱状试样, 脱模, 称重, 放入密封的塑料袋中, 入标准养护室养护(温度22℃, 相对湿度>70%)。

无侧限抗压强度试验同常规水泥土的试验方法。试验所用仪器为常规的竖向加荷装置, 控制轴向应变速度为1%/min( ASTM D2166-06)。

## 2 试验结果

### 2.1 龄期对强度的影响

图1为不同 $w_{pb}$ 的污染土,采用5%,7.5%,10%水泥固化稳定后,无侧限抗压强度随养护龄期的变化曲线。 $w_{pb}$ 为0.01%,0.1%,1%的污染土经水泥固化处理后,其强度与未污染水泥土相似,都随着养护龄期的增长而提高,且在龄期超过90d后,仍有明显的强度增长趋势。

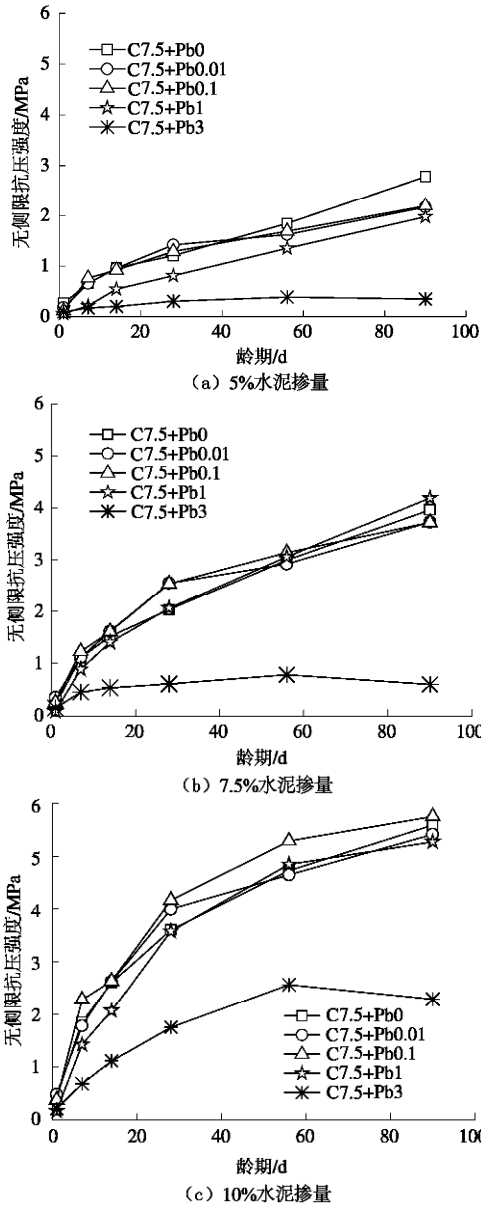


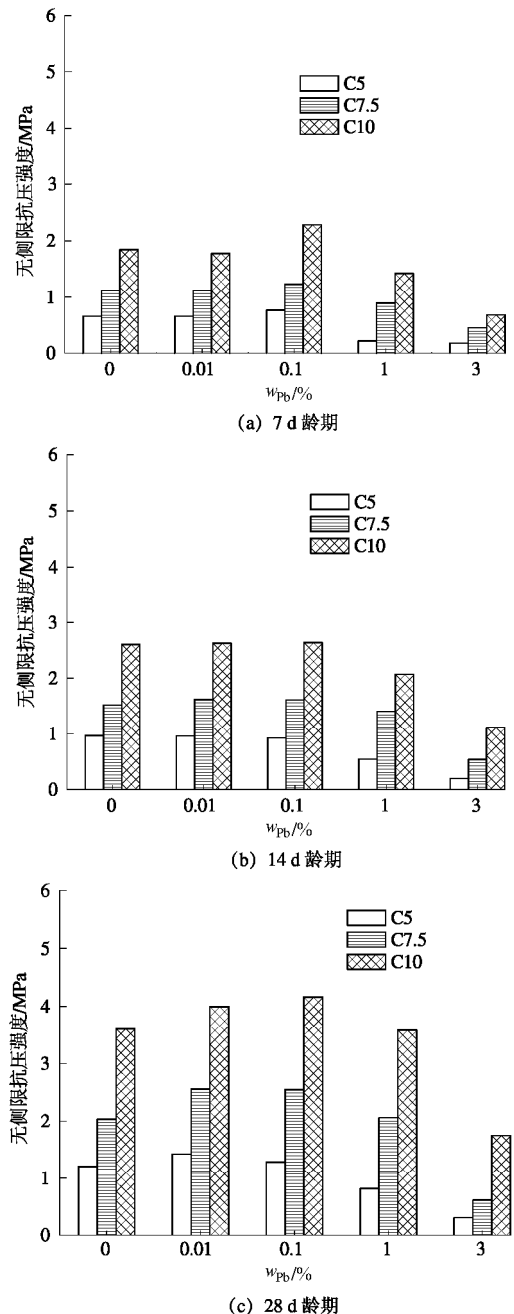
图1 含铅及不含铅水泥固化土无侧限抗压强度随龄期变化  
Fig. 1 Variation of unconfined compressive strength of cemented soils with curing time

由于试验材料的掺砂量较高,未污染土和 $w_{pb}$ 小于1%的污染土经5%,7.5%,10%水泥固化后,其90d强度均可达到2,4,5.5 MPa左右,远高于常规建筑材料(二灰土等)的强度要求。而实际工程中考虑经济性,需针对污染土的基本性质,通过室内试验确定合理的掺砂量和水泥掺量,同时需要考虑到掺砂量对材料渗透系数的影响(渗透系数的提高可能会增加固化材料中重金属物质的淋滤风险)。

$w_{pb}$ 为3%的污染土,56d之前强度缓慢增长,90d强度呈略微降低,5%,7.5%,10%三种水泥掺量下都表现出这种特性。其可能原因是 $w_{pb}$ 为3%的水泥固化土水化反应严重受阻或滞后,生成的C-S-H等水化产物对强度的贡献有限;而孔隙水中较高含量的 $Pb^{2+}$ 在水泥提供的碱性环境下生成无定形胶状沉淀一氧化铅水合物 $xPbO \cdot yH_2O$ ,在短期内(<56d)发挥了一定的胶结作用,促进了固化污染土的强度提高;但随着时间的推移,孔隙水中的 $OH^-$ 与 $Pb(OH)_2$ 进一步反应生成亚铅酸根 $[Pb(OH)_4]^{2-}$ (铅为两性金属),使该胶结作用逐渐减弱,试样强度呈小幅度降低。

2.2  $w_{pb}$ 对强度的影响

图2比较了不同 $w_{pb}$ 对水泥固化土无侧限抗压强度值的影响。



(c) 28 d 龄期

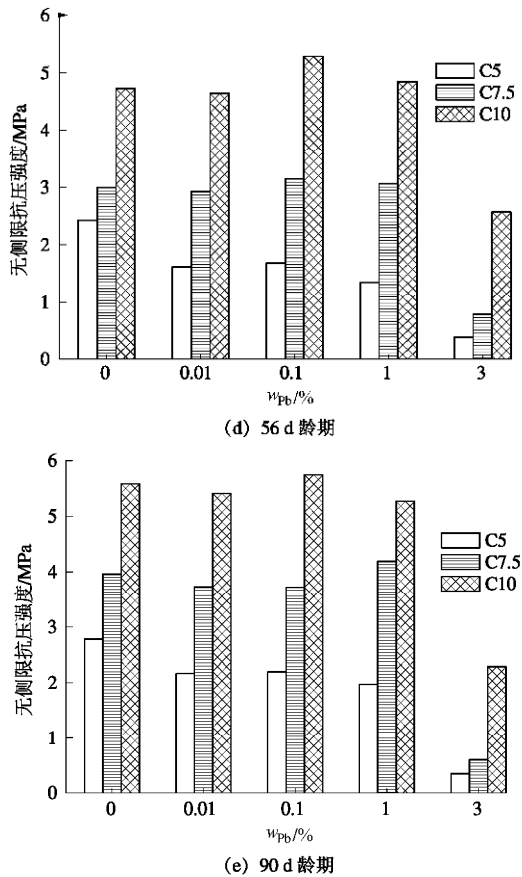


图 2 不同  $w_{pb}$  对水泥固化土无侧限抗压强度影响

Fig. 2 Effect of lead content on unconfined compressive strength of cemented soils with and without lead ions

试验结果表明,  $w_{pb}$  对水泥固化过程的影响较为复杂, 存在一个临界值。当  $w_{pb}$  低于该临界值时, 水泥固化污染土的强度与未污染水泥土相比, 强度略有提高, 说明在该  $w_{pb}$  范围内,  $Pb^{2+}$  对水泥水化有促进作用; 当  $w_{pb}$  超过该临界值, 强度大大降低, 此时  $Pb^{2+}$  阻碍或延迟了水泥的水化作用。不同的  $w_{pb}$  表现出对水泥固化土强度不同的促进或阻碍作用, 这与  $Pb^{2+}$  在水泥土中的存在形式有关。 $Pb^{2+}$  可通过物理包裹、物理吸附、化学吸附或沉淀、化学加成或置换 (生成 C-S-H-Pb) 等方式固化进水化后的水泥基质材料中<sup>[14-15]</sup>, 随着  $w_{pb}$  的不同,  $Pb^{2+}$  根据一定的优先次序选择以上一种或多种方式被固化, 不同的固化形式在微观上改变了水泥基质材料的化学组成和结构特性, 从而在宏观上表现出力学特性的差异。当  $w_{pb}$  较低时, 孔隙水中的  $Pb^{2+}$  容易在水泥提供的碱性环境下生成具有一定的胶结作用的无定形胶状沉淀一氧化铅水合物  $xPbO \cdot yH_2O$ , 从而具有较高的强度; 而  $w_{pb}$  较高时, 部分  $Pb^{2+}$  与孔隙水中的  $OH^-$  反应生成亚铅酸根  $[Pb(OH)_4]^{2-}$ , 固化土的胶结作用减弱, 强度降低。

该临界  $w_{pb}$  的大小与水泥掺量有关, 随着水泥掺量的增加, 临界值有增大的趋势。这规律在 28 d 龄期

之前表现更为明显, 即 5%, 7.5% 水泥掺量, 对应的在  $w_{pb}$  为 0.01% 时强度最高, 而 10% 水泥掺量在  $w_{pb}$  为 0.1% 时达到最大强度。56 d 龄期之后, 未污染水泥固化土的强度增长加快。总而言之, 除了  $w_{pb}$  为 3% 的污染土, 其他几种铅含量试样的强度有趋于一致的趋势。

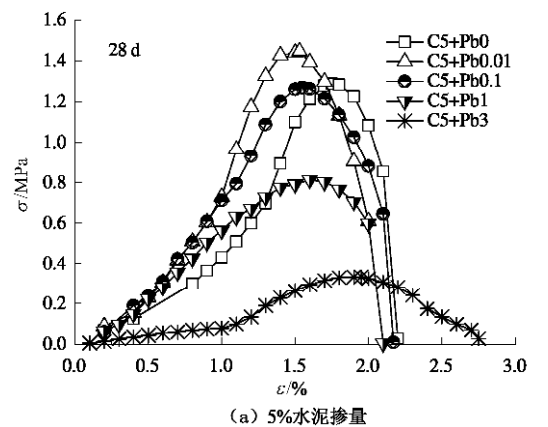
### 2.3 水泥掺量对强度的影响

从图 1, 2 还可以看出水泥掺量对水泥固化铅污染土的影响。相同的  $w_{pb}$ , 相同的养护龄期, 随着水泥掺量的增加, 水泥水化反应加剧, 固化污染土的强度增加。

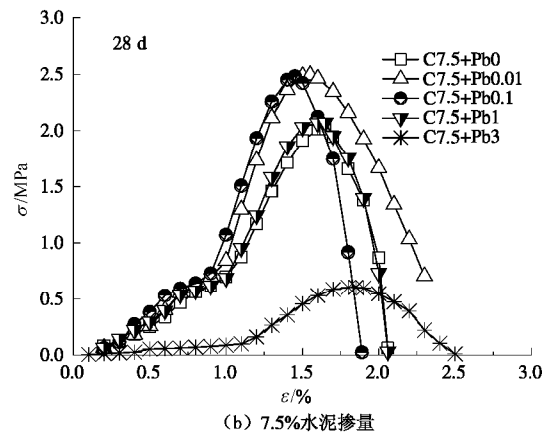
对于重金属污染程度严重的土体, 水泥固化效果不显著, 需加强新型固化剂或添加剂的研发, 以提高固化效果。

### 2.4 不同 $w_{pb}$ 度时的应力 - 应变曲线

图 3 是水泥固化含铅污染土无侧限抗压强度试验得到的应力 - 应变曲线。含铅水泥固化土的应力 - 应变特性与  $w_{pb}$  有关, 破坏应变均分布在 1%~2% 之间, 且随抗压强度增大有减小的趋势, 这与 Terashi 等<sup>[16]</sup>、汤怡新等<sup>[17]</sup>关于常规水泥土 (不含铅) 的应力 - 应变研究结论是一致的。 $w_{pb}$  为 0%, 0.01%, 0.1%, 1% 的水泥固化土达到极限强度后, 很快出现脆性破坏, 而  $w_{pb}$  为 3% 水泥固化土由于水化反应受阻, 强度增长缓慢, 表现为塑性破坏<sup>[18]</sup>。



(a) 5% 水泥掺量



(b) 7.5% 水泥掺量

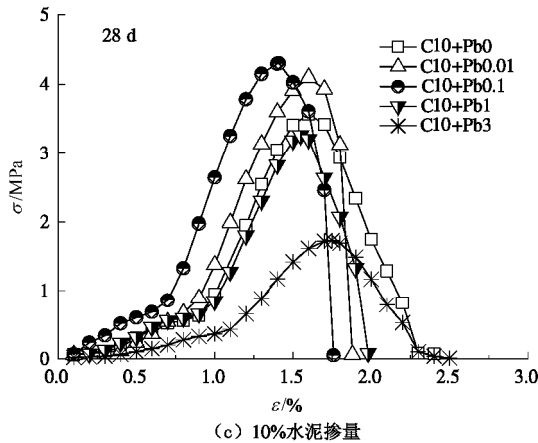


图3 水泥固化铅污染土的应力-应变曲线

Fig. 3 Stress-strain curves of cemented soils with and without lead ions after cured by of 28 days

图4为水泥固化铅污染土在不同水泥掺量下28d养护龄期后,破坏应变 $\epsilon_f$ 与 $w_{pb}$ 对应的关系。与未污染水泥土相比, $w_{pb}$ 为0.01%,0.1%,1%的水泥固化土的破坏应变都有所减小,而 $w_{pb}$ 为3%的水泥固化土的破坏应变增大。

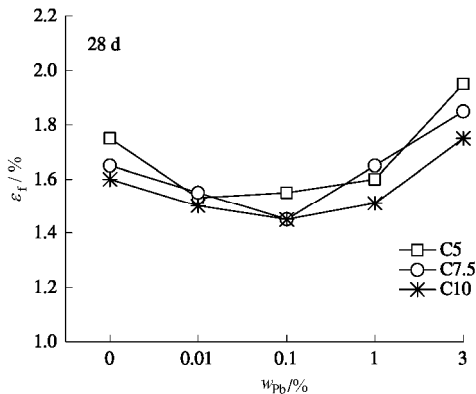


图4 水泥固化铅污染土破坏应变随含铅量的变化

Fig. 4 Variation of failure strain with different lead contents

### 2.5 不同 $w_{pb}$ 水泥固化土的变形模量比较

根据应力-应变曲线可以计算出水泥土的变形模量 $E_{50}$ ,不同 $w_{pb}$ 水泥固化土28d龄期对应的 $E_{50}$ 如图5所示。比较图5与图2(c)可以发现,含铅污染土的 $E_{50}$ 变化规律与强度变化规律相似。与未污染水泥固化土的 $E_{50}$ 相比,存在一个临界 $w_{pb}$ ,当低于该临界值时,随着 $w_{pb}$ 的增加, $E_{50}$ 提高,当超过该临界浓度时, $E_{50}$ 降低。该临界 $w_{pb}$ 还与水泥掺量有关,本文试验中,对于5%掺量的水泥, $w_{pb}$ 为0.01%时 $E_{50}$ 最大;而对于7.5%,10%的水泥掺量, $w_{pb}$ 为0.1%时 $E_{50}$ 最大。

图6为不同 $w_{pb}$ 水泥固化铅污染土在5%,7.5%,10%水泥掺量下的28d龄期 $E_{50}$ 和无侧限抗压强度的关系比较。不同 $w_{pb}$ 、不同水泥掺量试样的结果都可用同一直线拟合。含铅污染水泥土28d无侧限抗压强

度UCS与变形模量 $E_{50}$ 的关系近似为

$$E_{50} = 57UCS \quad (1)$$

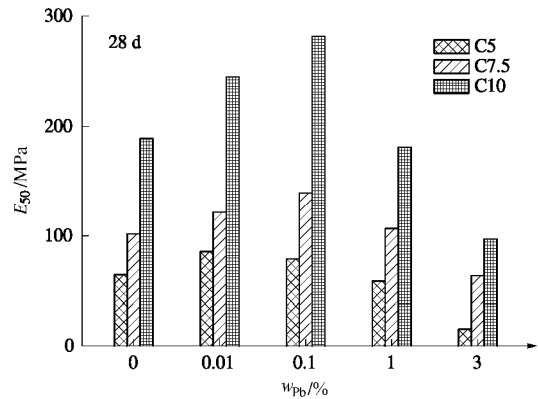


图5 不同含铅量下水泥固化铅污染土的变形模量比较

Fig. 5 Comparison of deformation modulus of cemented soils with different lead contents

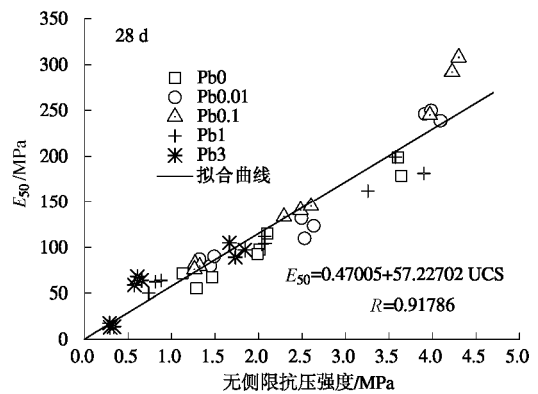


图6 不同含铅量下水泥固化铅污染土的变形模量与无侧限抗压强度比较

Fig. 6 Correlation of deformation modulus and unconfined compressive strength for cemented soils with and without lead ions

## 3 结论

本文针对污染土的处置及循环利用问题,通过室内试验研究了含铅污染土水泥固化后的强度特性,得到以下几点结论。

(1)水泥固化污染土的无侧限抗压强度随着水泥含量以及龄期的增长而提高。

(2)试验中, $w_{pb}$ 对水泥固化土的强度影响存在一个临界值,当土中 $w_{pb}$ 小于该临界值时, $Pb^{2+}$ 对水泥水化有促进作用,随着 $w_{pb}$ 的增加,与未污染水泥固化土相比,无侧限抗压强度增加;当土中 $w_{pb}$ 超过该临界值时, $Pb^{2+}$ 对水泥水化有阻碍或延迟作用,随着 $w_{pb}$ 的增加,强度降低。该临界 $w_{pb}$ 值还与水泥掺量有关,随着水泥掺量的增加,该临界值有提高的趋势。

(3)试验中, $w_{pb}$ 为0.01%,0.1%,1%的铅污染水泥固化土以及未污染水泥固化土,养护龄期达到90d后,仍有明显的强度增长趋势,且在同一水泥掺量下,

这些试样的强度值有趋于一致的趋势; 对于3%  $w_{pb}$  的水泥固化土, 水泥水化反应严重受阻, 强度增长缓慢, 90 d龄期的强度与56 d龄期相比略有降低。

(4) 含铅水泥固化土28 d龄期的应力 - 应变特性与它们对应的  $w_{pb}$  有关;  $w_{pb}$  为0.01%, 0.1%, 1%的试样呈脆性破坏, 其破坏应变与未污染水泥土相比有所减小; 而  $w_{pb}$  为3%的试样呈塑性破坏, 破坏应变比未污染水泥土的值大; 这些试样的破坏应变均在1% ~ 2%之间。

(5) 不同  $w_{pb}$  的含铅水泥固化土 28 d 龄期的变形模量  $E_{50}$  与其强度变化规律相似, 与未污染水泥固化土相比, 也存在一个临界  $w_{pb}$ , 当低于该临界值, 随着  $w_{pb}$  的增加,  $E_{50}$  提高, 当高于该临界值,  $E_{50}$  降低。该临界  $w_{pb}$  也与水泥掺量有关。

(6) 不同  $w_{pb}$  不同水泥掺量的含铅水泥固化土 28 d 龄期的变形模量  $E_{50}$  与无侧限抗压强度 UCS 的关系均可用公式  $E_{50} = 57 UCS$  表示。

#### 参考文献:

- [1] CONNER J R. Chemical fixation and solidification of hazardous wastes[M]. New York: Van Nostrand Reinhold, 1990.
- [2] United States Environmental Protection Agency. Solidification /stabilization use at superfund sites[R]. EPA-542-R-00- 010, 2000.
- [3] Guide to disposal of chemically stabilized and solidified wastes[R]. U.S.EPA SW872, 1982.
- [4] HILLS C D, POLLARD S JT. Influence of interferences effect on the mechanical, microstructural and fixation characteristics of cementsolidified hazardous waste forms[J]. J Hazard Mater, 1997, **52**: 171 - 191.
- [5] TASHIRO C, OBA J, AKAWA K. The effects of several heavy metal oxides in formation of ettringite and the microstructure of hardened ettringite[J]. Cem Concr Res, 1979, **9**: 303.
- [6] STEPANOVA I N. Hardening of cement pastes in presence of chloride of 3D elements[J]. J Appl Chem, 1981, **54**: 885.
- [7] BRICKA R M, JONES N J. An evaluation of factors affecting stabilization/ solidification of heavy metal sludge[R]. Vicksburg: U.S. Army Engineer Waterways Experiment Station, 1993.
- [8] BOBROWSKI A, GAWLICKI M, MALOLEPSZY J. Analytical evaluation of immobilization of heavy metals in cement matrices[J]. Environ Sci Technol, 1997, **31**: 745 - 749.
- [9] MINOCHA A K, JAIN N, VERMA C L. Effect of inorganic materials on the solidification of heavy metal sludge[J]. Cem Concr Res, 2003, **33**: 1695 - 1701.
- [10] QIAO X C, POON C S, CHEESEMAN C R. Investigation into the stabilization /solidification performance of Portland cement through cement clinker phases[J]. J Hazard Mater 2007, **B139**: 238 - 243.
- [11] LEE D J, WAITE T D, SWARBRICK G, et al. Comparison of solidification/stabilization effects of calcite between Australian and South Korean cements[J]. Cem and Concr Res, 2005, **35**: 2143 - 2157.
- [12] YIN C Y, MAHMUD H B, SHAABAN M G. Stabilization /solidification of lead-contaminated soil Using cement and rice husk ash[J]. J Hazard Mater, 2006, **B137**: 1758 - 1764.
- [13] BOARDMAN D J. Lime stabilization: clay-metal-lime interactions[D]. United Kingdom: Civil and Building Engineering, Loughborough University. 1999.
- [14] COCKE D L, MOLLAH M Y A. The chemistry and leaching mechanisms of hazardous substances in cementitious solidification/stabilization systems[C]. Chemistry of Microstructure Solidified Waste Forms, Lewis, Ann Arbor, 1993: 187.
- [15] BHATTY M S Y. Fixation of metallic ions in Portland cement[C]. Proceedings of 4th National Conference on Hazardous Wastes and Hazardous Materials, 1987: 140 - 145.
- [16] TERASHI M H, TANAKA T, MITSUMOTO, et al. Fundamental properties of lime and cement treated soils (2nd report) [R]. Report of the Pore and Harbour Research Institute, 1980, **19**(1): 33 - 62. (in Japanese)
- [17] 汤怡新, 刘汉龙, 朱 伟. 水泥固化土工程特性试验研究 [J]. 岩土工程学报, 2000, **22**(5): 550 - 554. (TANG Yi-xiu, LIU Han-long, ZHU Wei. Study on engineering properties of cement-stabilized soil[J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2000, **22**(5): 550 - 554. (in Chinese))
- [18] 刘松玉, 钱国超, 章定文. 粉喷桩复合地基理论与工程应用[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2006. (LIU Song-yu, QIAN Guo-chao, ZHANG Ding-wen. The principle and application of dry jet mixing composite foundation[M]. Beijing: China Architecture and Building Press, 2006. (in Chinese))